

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-118444

(43)Date of publication of application : 09.05.1995

(51)Int.Cl. C08L 9/00
B60C 1/00
B60C 11/00

(21)Application number : 05-226211 (71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 10.09.1993 (72)Inventor : MURAOKA KIYOSHIGE
FUKUMOTO TAKAHIRO
NAKADA YOKO
SAKAMOTO SHUICHI

(30)Priority

Priority number : 05216263 Priority date : 31.08.1993 Priority country : JP

(54) HIGHLY RIGID RUBBER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, having a high hardness, excellent in abrasion resistance and aging resistant and breakage characteristics and low heat buildup properties and useful as industrial Trukush(R) tires, etc., by blending a specific diene-based rubber component with a filler and sulfur in a specified proportion.

CONSTITUTION: This highly rigid rubber composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. diene-based rubber component in which a butadiene rubber containing 5wt.% syndiotactic crystal accounts for 30-80wt.% with (B) 50-100 pts.wt. filler and (C) 1-4 pts.wt. sulfur. Furthermore, carbon black having 70-130mg/g amount of iodine adsorption and 90-140ml/100g oil absorption volume is preferably contained in an amount of 80wt.% based on the component (B) and the composition has preferably 15kgf/cm² tensile strength M10, 6kgf/cm² compressive elastic modulus M5, 80 JIS A hardness measured at 20° C, 50% compression set and 0.15 exothermic tan δ .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2763480

[Date of registration] 27.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-118444

(43) 公開日 平成7年(1995)5月9日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 9/00	K D N			
B 6 0 C 1/00		A 8408-3D		
11/00		B 8408-3D		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-226211

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-216263

(32) 優先日 平5(1993)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183233

住友ゴム工業株式会社

兵庫県神戸市中央区脇浜町3丁目6番9号

(72) 発明者 村岡 清繁

兵庫県神戸市垂水区塩屋町一丁目6-28-404

(72) 発明者 福本 隆洋

兵庫県神戸市須磨区西落合五丁目14 115-302

(72) 発明者 仲田 陽子

兵庫県川辺郡猪名川町伏見台2-1-73

(72) 発明者 坂本 秀一

兵庫県明石市大久保町高丘1丁目20-18

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高硬質ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 高硬度で、耐摩耗性、耐熱老化特性、破壊特性が優れ、低発熱性の高硬質ゴム組成物を提供すること。

【構成】 シンジオ結晶を5重量%以上含有するブタジエンゴムが30~80重量部を占めるジエン系のゴム成分100重量部に対して、充填剤50~100重量部、イオウ1~4重量部を配合してなる高硬質ゴム組成物。

【効果】 本発明の高硬質ゴム組成物を用いればリムチエーピング性能、耐久性が優れ、発熱性が低く、変形、リムズレ量の小さいタイヤをうることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シンジオ結晶を 5 重量%以上含有するブタジエンゴムが 30~80 重量部を占めるジエン系のゴム成分 100 重量部に対して、充填剤 50~100 重量部、イオウ 1~4 重量部を配合してなる高硬質ゴム組成物。

【請求項 2】 ヨウ素吸着量が 70~130 mg/g で吸油量が 90~140 ml/100 g のカーボンブラックが充填剤の 80 重量%以上を占める請求項 1 記載の高硬質ゴム組成物。

【請求項 3】 引張 M10 が 15 kgf/cm² 以上、圧縮弾性率 M5 が 6 kgf/cm² 以上、20℃で測定した JIS A 硬度が 80 以上、圧縮永久歪が 5%以下、発熱性 tan δ が 0.15 以下である請求項 1 または 2 記載の高硬質ゴム組成物。

【請求項 4】 請求項 1~3 記載の高硬質ゴム組成物をベース部に用いた産業用トラクシュタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフォークリフトのタイヤのような産業用トラクシュタイヤに用いることのできる高硬質ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 産業用トラクシュタイヤのベース部に用いられるゴムには、形状維持のための高硬度、タイヤリムとのこすれによる摩耗防止のための優れた耐摩耗性、走行中のブレーキドラムから伝わる熱により老化しない優れた耐熱老化特性、優れた破壊特性などが求められる。これらの要求を満たすために、従来、耐摩耗性能に優れるという性質を有するブタジエンゴム、カーボンブラックまたは加硫剤を多量に配合することが行なわれてきた。

【0003】 しかしながら、ブタジエンゴムを多量に配合すると、加工性が悪くなる（ロールバギングが生じる）という問題がある。

【0004】 また、カーボンブラックを多量に配合すると、分散性よくゴム練りすることが困難になる、ハイローディングに起因する発熱でゴムが焼けるなどの加工性の問題が生じ、また耐亀裂成長性が悪化するという問題がある。

【0005】 また、加硫剤を多量に配合すると、熱による物性変化が大きくなる、物性の経時変化が大きくなる、永久歪（熱による変形）が大きくなる、耐老化性が劣化する、割れなどの破壊性能が悪化するという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記問題点を鑑みなされたものであり、その目的は、高硬度で、耐摩耗性、耐熱老化特性、破壊特性が優れ、低発熱性の高硬質ゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、シンジオ結晶を含むブタジエンゴムを用いることにより、ゴムのモジュラスが高くなりカーボンブラックや加硫剤を多量に配合しなくても高硬質ゴム組成物をうることができ、また耐亀裂成長性などの破壊特性が改善されることを発見して本発明を完成するに至った。

【0008】 すなわち本発明は、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエン結晶（以下シンジオ結晶という）を 5%（重量%。以下同様）以上含有するブタジエンゴムが 30~80 部（重量部。以下同様）を占めるジエン系のゴム成分 100 部に対して、充填剤 50~100 部、イオウ 1~4 部を配合してなる高硬質ゴム組成物に関する。

【0009】

【作用および実施例】 本発明において用いられるジエン系のゴム成分は、シンジオ結晶を 5%以上含有するブタジエンゴムを、シンジオ結晶含量によるが 30~80 部、好ましくは 35~70 部、より好ましくは 40~60 部含んでなる。30 部より少ないとリムチェーフィングなどの耐摩耗性の改善が少なくなり、また他の特性とのバランスよい向上が困難になる傾向があり、80 部より多いとブタジエンゴムの加工性が悪化する傾向がある。

【0010】 ブタジエンゴムのシンジオ結晶含量は 5%以上、好ましくは 8%以上、より好ましくは 8~15%以上である。5%より少ないと、カーボンブラックや硫黄を多量に配合しないと目的する高硬度ゴム組成物がえられなくなる傾向がある。このようなゴムとしてはウベ興産（株）製の VCR 303、VCR 412、VCR 617 などが入手される。

【0011】 ジエン系のゴム成分は、前記ブタジエンゴム以外に、イソプレングム、スチレン-ブタジエンゴムのようなジエン系ゴムを 1 種以上含んでなる。

【0012】 本発明において充填剤として、カーボンブラックの他、シリカ、クレーなどの無機充填剤があげられる。

【0013】 充填剤は、ヨウ素吸着量が 70~130 mg/g、好ましくは 80~125 mg/g で吸油量が 90~140 ml/100 g、好ましくは 95~130 ml/g のカーボンブラックを 80%以上、好ましくは 90%以上含んでなる。80%より少ないと補強性が低くなり耐摩耗性や破壊特性が悪くなる傾向がある。また、ヨウ素吸着量が 70 mg/g より少なくなると補強性が低くなり破壊特性が悪化する傾向があり、130 mg/g より多くなると本発明の高硬質ゴム組成物を製造するにあたって加工性が低下する、発熱量が多くなるなどの傾向がある。また、吸油量が 90 ml/100 g より少なくなると補強性が低くなり破壊特性が悪化する傾向が

あり、140ml/100gより多くなると本発明の高硬質ゴム組成物を製造するにあたって加工性が低下する、発熱量が多くなるなどの傾向がある。ここで、吸油量はジブチルフタレート吸油量である。このようなカーボンブラックとして昭和キャボット（株）製のN330、N220などが入手される。

【0014】充填剤は、前述のようなカーボンブラックの性質および含量によるが、ジエン系のゴム成分100部に対して50～100部、好ましくは55～80部配合される。50部より少ないと目的とする硬さがえられず、100部より多いと加工性の問題がある。

【0015】本発明のゴム組成物においてジエン系のゴム成分100部に対してイオウが1～4部、好ましくは1.5～3.5部配合される。1部より少なくなると本発明の高硬質のゴム組成物をうるができなくなる傾向があり、4部より多くなると破壊特性が悪化し、熱老化後の物性変化が大きくなる傾向がある。

【0016】本発明の高硬質ゴム組成物は、ジエン系のゴム成分、前記充填剤およびイオウの他に、オイル、ワックス、老化防止剤、ステアリン酸、亜鉛華などの一般的添加剤を含んでよい。

【0017】本発明の高硬質ゴム組成物は、引張M10が15kgf/cm²以上、好ましくは17kgf/cm²以上であり、圧縮弾性率M5が6kgf/cm²以上、好ましくは7kgf/cm²以上であり、20℃で測定したJIS A硬度が80以上、好ましくは83以上、圧縮永久歪が50%以下、好ましくは45%以下、発熱性tanδが0.15以下、好ましくは0.13以下であることが望ましい。

【0018】本発明において引張M10はJIS K6301に規定された引張り試験法により測定した10%伸長時の応力(kgf/cm²)であり、圧縮弾性率M5はJIS K6301に規定された圧縮試験片、試験機を用いて測定した5%圧縮時の応力(kgf/cm²)

天然ゴム	100部
カーボンブラック ⁽¹⁾	70部
ワックス	1部
老化防止剤 ⁽²⁾	1部
老化防止剤 ⁽³⁾	1部
ステアリン酸	2部
亜鉛華	4部
イオウ	3部
加硫促進剤 ⁽⁴⁾	2部

なお、カーボンブラック(1)としては、昭和キャボット（株）製のN330（ヨウ素吸着量82mg/g、吸油量102ml/100g）、老化防止剤(2)および(3)としては大内新興化学工業（株）製の6PPDおよび住友化学工業（株）製のFR、加硫促進剤(4)としては大内新興化学工業（株）製のTBSを用いた。

【0024】えられたゴム組成物について、引張M10

であり、圧縮永久歪はJIS K6301に規定された方法により100℃で70時間加熱したのちに測定したもの(%)であり、発熱性tanδは粘弾性スペクトロメーター（（株）岩本製作所製）を用いて初期歪を10%とし、70℃で動歪2%時に測定したものである。また、20℃で測定したJIS A硬度とは、JIS A形硬度計を用いて20℃で測定した硬度である。

【0019】ビード回りに用いられるゴム組成物の変形量は小さい。その小さな変形領域での物性が重要である。引張M10、圧縮弾性率M5が、それぞれ15kgf/cm²未満、6kgf/cm²未満であると、応力をうけたときの変形量が大きくなり、リムスリップ量も大きくなる。圧縮永久歪が50%より大きいと、走行中発生する熱により次第に変形しリムスリップ量や偏摩耗性能に影響を与える。発熱性tanδ(70℃、2%)が0.15より大きいと、産業用トラクシュ用タイヤに用いたとき、走行中の発熱が高くなり、内部より損傷が発生する。また、20℃で測定したJIS A硬度が80より低いと、リムの締めつけ力が低くなる傾向がある。

【0020】本発明の高硬質ゴム組成物は、前記ゴム成分、カーボンブラックを含む充填剤およびイオウのほか、通常用いられる加硫促進剤や老化防止剤などの添加剤などを配合して通常の製法によりえられる。

【0021】つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0022】実施例1

実験例1-1

つぎの配合を用い、イオウ、加硫促進剤以外のゴム、カーボンブラックなどの成分をベース練りしたのち、ベース練りゴム、イオウ、加硫促進剤をファイナル練りし、150℃で30分間加硫することによりゴム組成物を調製した。

【0023】

(kgf/cm²)、圧縮弾性率M5(kgf/cm²)、圧縮永久歪(%)および発熱性tanδを前記方法により測定した。測定結果、ならびにゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表1に示す。

【0025】実験例1-2～1-9

ゴム成分の配合を表1に示すように変えたほかは実験例1-1と同様にしてゴム組成物を調製し、それらの物性

を実験例1-1と同様に測定した。測定結果およびゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表1に示す。なお、ゴム成分としては天然ゴム以外に2種類のブタジエンゴム（日本合成ゴム（株）製のBRO1、およ

び宇部興産（株）製のシンジオ結晶含量が12%であるVCR412）を用いた。

【0026】

【表1】

表 1

	実 験 例 番 号								
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
天然ゴム	100	80	60	40	20	70	60	40	20
BRO1	-	20	40	60	80	-	-	-	-
VCR412	-	-	-	-	-	30	40	60	80
N330	70	70	70	70	70	70	70	70	70
イオウ	3	3	3	3	3	3	3	3	3
引張M10 (kgf/cm ²)	11	10	10	10	8	15	16	19	22
圧縮弾性率M5 (kgf/cm ²)	5	5	4	4	3	6	8	10	12
圧縮永久歪 (%)	49	48	47	47	46	43	40	37	35
発熱性 tan δ	0.120	0.121	0.125	0.127	0.129	0.120	0.122	0.123	0.124

【0027】実施例1において実験例1-6～1-9が本発明の実施例に相当する。実験例1-1～1-5はシンジオ結晶を含むブタジエンゴムを配合しておらず引張M10および圧縮弾性率M5に劣る。

【0028】実施例2

天然ゴム	40部
ブタジエンゴム ⁽¹⁾	60部
カーボンブラック ⁽²⁾	70部
ワックス	1部
老化防止剤 ⁽³⁾	1部
老化防止剤 ⁽⁴⁾	1部
ステアリン酸	2部
亜鉛華	4部
イオウ	3部
加硫促進剤 ⁽⁵⁾	2部

なお、ブタジエンゴム（1）としてはVCR412、カーボンブラック（2）としてはN330、老化防止剤（3）および（4）としては6PPDおよびFR、加硫促進剤（5）としてはTBBSを用いた。

【0030】えられたゴム組成物の物性を実験例1-1と同様にして測定した。測定結果、ならびにゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表2に示す。

【0031】実験例2-2～2-5

実験例2-1

つぎの配合を用いて実験例1-1と同様の方法によりゴム組成物を調製した。

【0029】

イオウの配合を表2に示すように変えたほかは実験例2-1と同様にしてゴム組成物を調製し、それらの物性を実験例1-1と同様に測定した。測定結果およびゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表2に示す。

【0032】

【表2】

表 2

	実 験 例 番 号				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
天然ゴム	40	40	40	40	40
VCR412	60	60	60	60	60
N330	70	70	70	70	70
イオウ	3	2	0.5	4	5
引張M10 (kgf/cm ²)	19	17	10	22	23
圧縮弾性率M5 (kgf/cm ²)	10	8	4	12	15
圧縮永久歪 (%)	37	30	27	45	52
発熱性 tan δ	0.123	0.139	0.174	0.117	0.102

【0033】実施例2において実験例2-1、2-2および2-4が本発明の実施例に相当する。実験例2-3はイオウ配合量が少なく引張M10および圧縮弾性率M5に劣り、実験例2-5はイオウ配合量が多く圧縮永久歪が劣る。

天然ゴム
ブタジエンゴム⁽¹⁾
カーボンブラック⁽²⁾
ワックス
老化防止剤⁽³⁾
老化防止剤⁽⁴⁾
ステアリン酸
亜鉛華
イオウ
加硫促進剤⁽⁵⁾

なお、ブタジエンゴム(1)としてはVCR412、カーボンブラック(2)としては昭和キャボット(株)製のN110(ヨウ素吸着量145mg/g、吸油量113ml/100g)、老化防止剤(3)および(4)としては6PPDおよびFR、加硫促進剤(5)としてはTBBSを用いた。

【0036】えられたゴム組成物の物性を実験例1-1と同様にして測定した。測定結果、ならびにゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表3に示す。

【0037】実験例3-2~3-8

カーボンブラックの配合を表3に示すように変えたほかは実験例3-1と同様にしてゴム組成物を調製し、それ

【0034】実施例3

実験例3-1

つぎの配合を用いて実験例1-1と同様の方法によりゴム組成物を調製した。

【0035】

40部
60部
70部
1部
1部
1部
2部
4部
3部
2部

らの物性を実験例1-1と同様に測定した。測定結果およびゴム成分、カーボンブラックおよびイオウの配合を表3に示す。なお、カーボンブラックとしてN110(ヨウ素吸着量145mg/g、吸油量113ml/100g)以外に昭和キャボット製のN220(ヨウ素吸着量121mg/g、吸油量114ml/100g)、N330(ヨウ素吸着量82mg/g、吸油量102ml/100g)およびN660(ヨウ素吸着量36mg/g、吸油量90ml/100g)を用いた。

【0038】

【表3】

表 3

	実 験 例 番 号							
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
天然ゴム	40	40	40	40	40	40	40	40
VCR412	60	60	60	60	60	60	60	60
N110	70	-	-	-	-	-	-	-
N220	-	70	-	-	-	-	-	-
N330	-	-	70	-	40	50	80	105
N660	-	-	-	70	-	-	-	-
イオウ	3	3	3	3	3	15	3	3
引張M10 (kgf/cm ²)	22	20	19	14	8	15	22	30
圧縮弾性率M5 (kgf/cm ²)	12	11	10	7	4	6	13	20
圧縮永久歪 (%)	44	41	37	32	25	30	42	55
発熱性 tan δ	0.173	0.149	0.123	0.110	0.101	0.110	0.142	0.180

【0039】実施例3において実験例3-2、3-3、3-6および3-7が本発明の実施例に相当する。実験例3-1はカーボンブラックN110の発熱性が悪いので発熱性tan δが劣る。実験例3-4はカーボンブラックN660の補強性が低く破壊特性が悪く、実験例3-5はカーボンブラックN330の配合量が40部であり、いずれも引張M10および圧縮弾性率M5に劣る。また実験例3-8はカーボンブラックN330の配合量が多く圧縮永久歪および発熱性tan δが劣る。

【0040】実施例4

実験例4-1

実験例1-1のゴム組成物をベース部に用いてフォークリフト用トラクシュタイヤ(T7.00-12 PL)を製造した。このタイヤについて、つぎのように試験を行なった。結果を表4に示す。

【0041】製造したタイヤをフォークリフトに装着し、円の中心間の距離が20mである8の字の軌跡を1日4時間走行させた。

【0042】[リムチェーフィング性能] 前記8の字走行を20日行なったのち、リムをはずしチェーフィング性能を調べた。通常の配合に相当する実施例1-1のゴム組成物を用いた実施例4-1の結果を3点とした5点法で評価した。5点が最も優れており1点が最も劣っている。

【0043】[発熱性] 前記8の字走行を1日行なうごとに、ベース部の両端から等距離の位置であってキャブトレッドとベース部の界面から10mm下の位置の温度を測定し、それを20日間繰り返し20日間の平均をとった。

【0044】[変形] 前記8の字走行を20日行なったのち、リムをはずし変形を調べた。通常の配合に相当する実施例1-1のゴム組成物を用いた実施例4-1の結果を3点とした5点法で評価した。5点が最も優れており1点が最も劣っている。

【0045】[耐久性] タイヤが破壊するに至った日数である。40日間破壊しなければ未破壊とした。

【0046】[リムズレ量(cm)] 前記8の字走行を20日行なったのち、リムに接している部分におけるベース部とリムとの周方向のズレ(cm)を測定した。

【0047】実験例4-2～4-6

実験例1-4、1-8、3-2、3-5および2-3のゴム組成物を用いて実験例4-1と同様のフォークリフト用トラクシュタイヤを製造した。それらのタイヤについて実験例4-1と同様の試験を行なった。結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

表 4

	実 験 例 番 号					
	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
使用したゴム組成物の 実験例番号	1-1	1-4	1-8	3-2	3-5	2-3
リムチューフィング性能 (20日走行後チェック)	3	4	5	5	2	1
発熱性 (1日走行後×印の温度を 測る)	123	127	123	124	110	153
変 形 (20日走行後チェック)	3	3	4	5	3	2
耐久性 (破壊した日数)	未破壊 40	未破壊 40	未破壊 40	未破壊 40	25	22
リムズレ量 (cm)	49	59	5	2	102	77

【0049】実施例4において実験例4-3および4-4が本発明の実施例(1-8および3-2)のゴム組成物を用いたものであり本発明の優れた効果を発現する。

【0050】

【発明の効果】本発明のゴム組成物は硬度が高く、耐摩

耗性、耐熱老化特性、破壊特性が優れ、低発熱性であり、本発明の組成物を用いればリムチューフィング性能、耐久性が優れ、発熱性が低く、変形、リムズレ量の小さいタイヤをうることができる。